Environment Canada
Environmental Protection Service

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

MAH - c.3

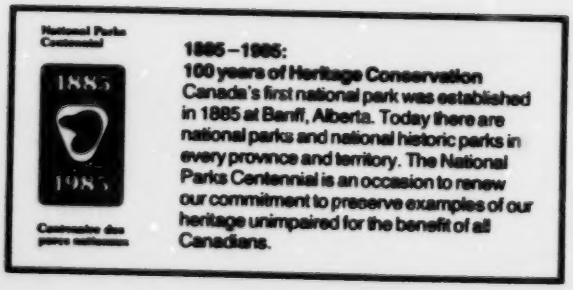
Standard Reference Method for Ambient Testing: Hydrogen Sulphide

Report EPS 1/SRM/1
July 1984

Canada

1885 1985

85-0026/



1885–1985:
100 years of Heritage Conservation
Canada's first national park was established in 1885 at Banff, Alberta. Today there are national parks and national historic parks in every province and territory. The National Parks Centennial is an occasion to renew our commitment to preserve examples of our heritage unimpaired for the benefit of all Canadians.

STANDARD REFERENCE METHOD FOR AMBIENT TESTING: HYDROGEN SULPHIDE

Technical Services Branch
Environmental Protection Programs Directorate
Environmental Protection Service
Environment Canada

EPS 1/SRM/1
July 1984

© Minister of Supply and Services Canada 1984
Cat. No. En 49-3/1-1
ISBN 0-662-53189-2
BEAUREGARD PRESS LIMITED

TABLE OF CONTENTS

		Page
FOREWORD		i
LIST OF FIGURES		iv
1	INTRODUCTION AND APPLICATION	1
2	SAMPLING OF HYDROGEN SULPHIDE IN AMBIENT AIR	2
2.1	Principle	2
2.2	Apparatus	2
2.3	Procedures	2
3	ANALYSIS OF HYDROGEN SULPHIDE IN AMBIENT AIR	4
3.1	Principle and Applicability	4
3.2	Sensitivity	4
3.3	Reproductivity	4
3.4	Interferences	4
3.5	Apparatus	4
3.6	Reagents	5
3.7	Procedures	5
3.8	Calibration of the Gas Chromatograph	6
3.9	Dynamic Preparation of Gas Mixtures of Hydrogen Sulphide	7
3.10	Procedure	8
3.11	Calculations	8
BIBLIOGRAPHY		13

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	HYDROGEN SULPHIDE SAMPLING DATA SHEET	3
2	CALIBRATION APPARATUS	9
3	10A10 GAS CHROMATOGRAPH RESPONSES TO HYDROGEN SULPHIDE	10
4	SAMPLE ANALYSIS REPORT	12

1 INTRODUCTION AND APPLICATION

The sampling and analysis method presented in this report may be used to determine concentrations of hydrogen sulphide at ambient levels below 1 $\mu g/m^3$ without preconcentration. Calibration problems had previously been associated with attempts to measure hydrogen sulphide at below one part per billion due to the instability of hydrogen sulphide mixtures at such low concentrations. The method which follows uses a tightly controlled dynamic gas mixing/dilution system capable of accommodating both primary and secondary standards to overcome this problem. The model 10A10 gas chromatograph recently developed by Photovac Inc. was found to be the only equipment currently available that was capable of detecting very low concentrations of hydrogen sulphide. Equivalent equipment, when available, may also be used.

2 SAMPLING OF HYDROGEN SULPHIDE IN AMBIENT AIR

2.1 Principle

Ambient air samples can be taken using either a gas-tight syringe, or a gas sampling loop and valve arrangement.

2.2 Apparatus

2.2.1 Syringe. A gas-tight syringe utilizing Teflon seals of varying volumes ranging from 100 microlitre to 1 millilitre will meet the requirements for most applications.

2.2.2 Sample Loop/Valve. These should be constructed from stainless steel with inert polymer seals and have interchangeable sample loop volumes of between 0.1 and 1.0 mL.

2.2.3 Pump. The pump must be capable of pulling a sample through the sampling loop. A portable battery-powered personnel monitor type has proven suitable.

2.2.4 Barometer. The barometer must be capable of measuring atmospheric pressure to within $\pm$ 0.35 kPa.

2.2.5 Temperature Gauge. The gauge should be capable of measuring temperatures to within $\pm$ 0.3°C and have a range that includes the temperatures encountered in the ambient air.

2.3 Procedures

When the analytical instrumentation is located at the sampling site, either the syringe or sample loop methods may be used.

2.3.1 To sample using a syringe, slowly pump the syringe several times to thoroughly flush the syringe with air. Withdraw the syringe barrel to the required volume and "lock" in the sample.

2.3.2 When using a sampling loop, draw a representative air sample through the loop using a small vacuum pump. Allow sufficient time to ensure complete purging of the loop and sampling line. Shut off the pump. Wait approximately five seconds to allow the loop to stabilize at atmospheric pressure.

2.3.3 Figure 1 provides a suitable format for recording sampling data.

Location _____

Source _____

Date and times of samples _____

Barometric pressure _____ kPa

Ambient temperature _____ °C

FIGURE 1 HYDROGEN SULPHIDE SAMPLING DATA SHEET

3 ANALYSIS OF HYDROGEN SULPHIDE IN AMBIENT AIR

3.1 Principle and Applicability

An air sample containing hydrogen sulphide is usually analyzed by gas chromatography using a vacuum ultra-violet photoionization detector. This method can be used to measure very low ambient concentrations of hydrogen sulphide.

3.2 Sensitivity

The detection limit may vary according to the gas chromatograph specifications, and the separation column and the operating parameters. Under the analytical conditions described, concentrations of hydrogen sulphide below 1.0 $\mu g/m^3$ can be measured without preconcentration.

3.3 Reproducibility

Successive injections of hydrogen sulphide and samples show a coefficient variation of 5%. This value includes not only analytical variance but recovery efficiencies from the sampling systems.

3.4 Interferences

In most samples there should not be interference from sulphur dioxide, carbonyl sulphide, or other totally reduced sulphur compounds in the chromatographic separation of hydrogen sulphide using the chromatographic separation column and temperature parameters specified. If there is reason to believe that another compound is present in the sample and unresolved from hydrogen sulphide, a secondary column which can successfully isolate hydrogen sulphide should be used. If the resolution of the hydrogen sulphide peak remains ambiguous, the sample should be confirmed by mass spectroscopy or some other absolute analytical technique.

3.5 Apparatus

3.5.1 Gas Chromatograph. The 10A10 gas chromatograph equipped with a vacuum ultraviolet photoionization detection system, a potentiometric strip chart recorder and an automatic integrator should be used to analyze the gaseous sample. The 10A10 unit, manufactured by Photovac Inc., was found to be the only instrument commercially available as of September, 1982, which could determine ambient hydrogen sulphide at 1.0 $\mu g/m^3$. Equivalent equipment, when available, may be used.

3.5.2 Chromatographic Column. The separation column should consist of a Teflon (FEP) tube 1.4 m long and 3.1 mm outside diameter, packed with Carbopak B-HT.100. Before initial use, the column should be conditioned for at least 18 hours at 120°C with 10 mL/min flow of helium gas. This column will resolve sulphur dioxide and the major reduced sulphur compounds.

3.5.3 Gas Controls. Gases used by the gas chromatograph should be reproducibly flow-adjustable by either pressure or flow regulation.

3.5.4 Syringe. A selection of 100 µL to 1 mL pressure lock gas-tight syringes should be used for withdrawal of gas samples and injection into the gas chromatograph.

3.5.5 Thermometer. A thermometer range of 0-80°C with accuracy $\pm$ 0.3°C is required for measurement of laboratory temperatures.

3.5.6 Barometer. A barometer accurate to 0.35 kPa is required to measure the atmospheric pressure.

3.6 Reagents

3.6.1 Air. The gas chromatograph carrier supply must be ultra-zero grade air. Alternative air grades may be used if adequate dryers and scrubbers are used to remove interfering impurities.

3.6.2 Standard H_2S Cylinders. Standard commercial hydrogen sulphide diluted in gas mixtures in cylinders should be used. All mixtures should have a certified analysis traceable to primary permeation standards. Dilutions of these standards using standard dynamic dilution techniques will provide a series of concentrations required for calibration of the gas chromatograph response curve.

3.7 Procedures

3.7.1 Gas Chromatograph Parameters. The 10A10 instrument operates at room temperature; no adjustment for temperature variations is necessary.

3.7.2 Optimization of Photoionization Detector Response. No outside adjustment is necessary. Note and record the pressure and flow rate of the air carrier gas. This flow and pressure must be checked daily and maintained during all calibration and analysis runs.

3.7.3 Analysis. Observe the baseline periodically and determine that the noise level has stabilized and that baseline drift has ceased.

3.7.3.1 To analyze the air sample using a syringe, slowly pump the syringe several times to thoroughly flush the syringe with air. Withdraw the syringe barrel to the required volume and "lock" in the sample. To inject the sample into the gas chromatograph, first insert the syringe needle into the injection port, "unlock" the sample volume and inject the sample. Start the integrator.

Record the injection time (the position of the pen on the chart at the time of injection), the sample number, the volume of sample injected, the amplifier gain and attenuation settings, and carrier gas pressure/flow rate. Also record the barometric pressure. Select the peaks corresponding to hydrogen sulphide from the recorder chart. Measure the peak areas, A_m, using the automatic integrator. Record A_m and retention time. Repeat the injection at least twice or until two consecutive sets of hydrogen sulphide peaks do not vary in area by more than 5%. The average value for these two area data sets will be used to calculate the hydrogen sulphide in the sample.

Because of the large bore needles used for gas syringes, the injector septa in the gas chromatograph must be inspected and replaced regularly to avoid leaks and consequent injection errors.

3.7.3.2 To analyze the air sample using a sampling loop, draw a representative sample through the loop using a small vacuum pump. Allow sufficient time to ensure complete purging of the loop and sampling line. Shut off the pump, wait approximately five seconds to allow the loop to stabilize at atmospheric pressure, and then rotate the sample valve arrangement to inject the sample into the gas chromatograph.

To retrieve the hydrogen sulphide data proceed as in 3.7.3.1.

3.8 Calibration of the Gas Chromatograph

The gas chromatographic response should be calibrated using chromatographic conditions identical to those described in Section 3.7.3. If analytical method 3.7.3.1 or 3.7.3.2 is used, the gas chromatograph can be calibrated by injecting diluted hydrogen sulphide standards. Select the peak that corresponds to hydrogen sulphide and record the retention times, the concentrations of the hydrogen sulphide injected, the attenuator and amplifier gain settings, chart speed, peak area, and volume of sample injected. Record the barometric pressure in the laboratory.

Calculate A_C, the peak area measured multiplied by the amplifier gain setting for each component. Repeat A_C until two sets of hydrogen sulphide area data agree within 5%. Plot the peak areas versus concentration of hydrogen sulphide in the

respective calibration blend on graph paper. Draw the straightest line possible through the points for each component. Calibrate daily or before and after each set of samples, whichever is more frequent.

3.9 Dynamic Preparation of Gas Mixtures of Hydrogen Sulphide

Before attempting to create gas mixtures of hydrogen sulphide in air at low concentrations, several cautionary remarks should be considered:

- The necessary availability of large volumes of ultra-zero grade air for dilution of hydrogen sulphide standards requires a leak-proof passively conditioned gas train with selected scrubbers for the removal of O_3, NO_x, H_2O, SO_x, and totally reduced sulphur compounds.
- Hydrogen sulphide dilutions in compressed gas cylinders, however conditioned, have a limited shelf life. This phenomenon is accentuated at concentrations below 10 g/m^3.
- Hydrogen sulphide dilutions in compressed gas cylinders must be considered only as secondary standards and must be calibrated against permeation tubes.

Once established, a system suitable for hydrogen sulphide dilutions of 1:1000 is readily recalibrated from secondary standards using conventional dilution techniques with the gas chromatograph/photoionization detection system described in Section 3.5. The overall linearity of hydrogen sulphide detection, as measured by peak height or area, extends for more than four orders of magnitude from sub-$\mu g/m^3$ to g/m^3 concentrations. This will allow interpolation of concentrations of hydrogen sulphide in the low ppb region where reliable dilutions of hydrogen sulphide are difficult to achieve.

3.9.1 A dilution system typically using capillary flow controls allowing dilutions of 1:1000 and having an integral permeation tube oven should be used (Bendix Model 8852 or equivalent).

3.9.2 A total sulphur analyzer having several concentration measurement ranges including 0-50 ppb, incorporating a flame photometric detection system (Meloy 285E or equivalent) is required.

3.9.3 A glass manifold approximately 25 mm OD x 25 cm length and having at least three side ports should be used.

3.9.4 A National Bureau of Standards hydrogen sulphide permeation tube is required, with a permeation rate of approximately 700-800 nanograms per minute at 30°C.

3.9.5 A stabilized hydrogen sulphide in nitrogen compressed gas mixture in treated aluminum cylinders (> 50 g/m^3) is necessary.

3.9.6 Use gas tight syringes with volumes 0.1 to 1.0 mL.

3.9.7 A source of zero air, either laboratory purified or pre-purchased in compressed gas cylinders, with a potential delivery rate of 6 L/min is required.

3.10 Procedure

Set up the apparatus as shown in Figure 2. After allowing sufficient time for the permeation tube rate to stabilize, the total sulphur analyzer can be calibrated on the 0-50 ppb range using zero air as the carrier matrix. The permeation oven flow can then be disconnected from the dilution path and the H_2S/N_2 blend fed into the dilution system via a carefully calibrated flow meter arrangement. The concentration of the resultant diluted hydrogen sulphide mixture can be monitored using the total sulphur analyzer. Aliquots can be drawn from the manifold into a syringe, or gas sampling valve.

Using the apparatus described in Section 3.9.1, stable dynamic dilutions of 1:6000 can be achieved. The volume capacity of the zero air supply is the limiting factor. For most applications a dilution of 1:6000 is more than adequate. A set of typical calibration curves are shown in Figure 3 for the two ranges most useful in ambient conditions.

3.11 Calculations

3.11.1 Concentration of H_2S from dilution system

$$CH = \frac{P \times Kn}{F}$$

where: C_H = concentration of H_2S, ppm or ppb

P = permeation rate (ng/min)

Kn = molar constant

For H_2S at 25°C

Kn = 0.719

F = flow rate, mL/min, measured from the dilution system

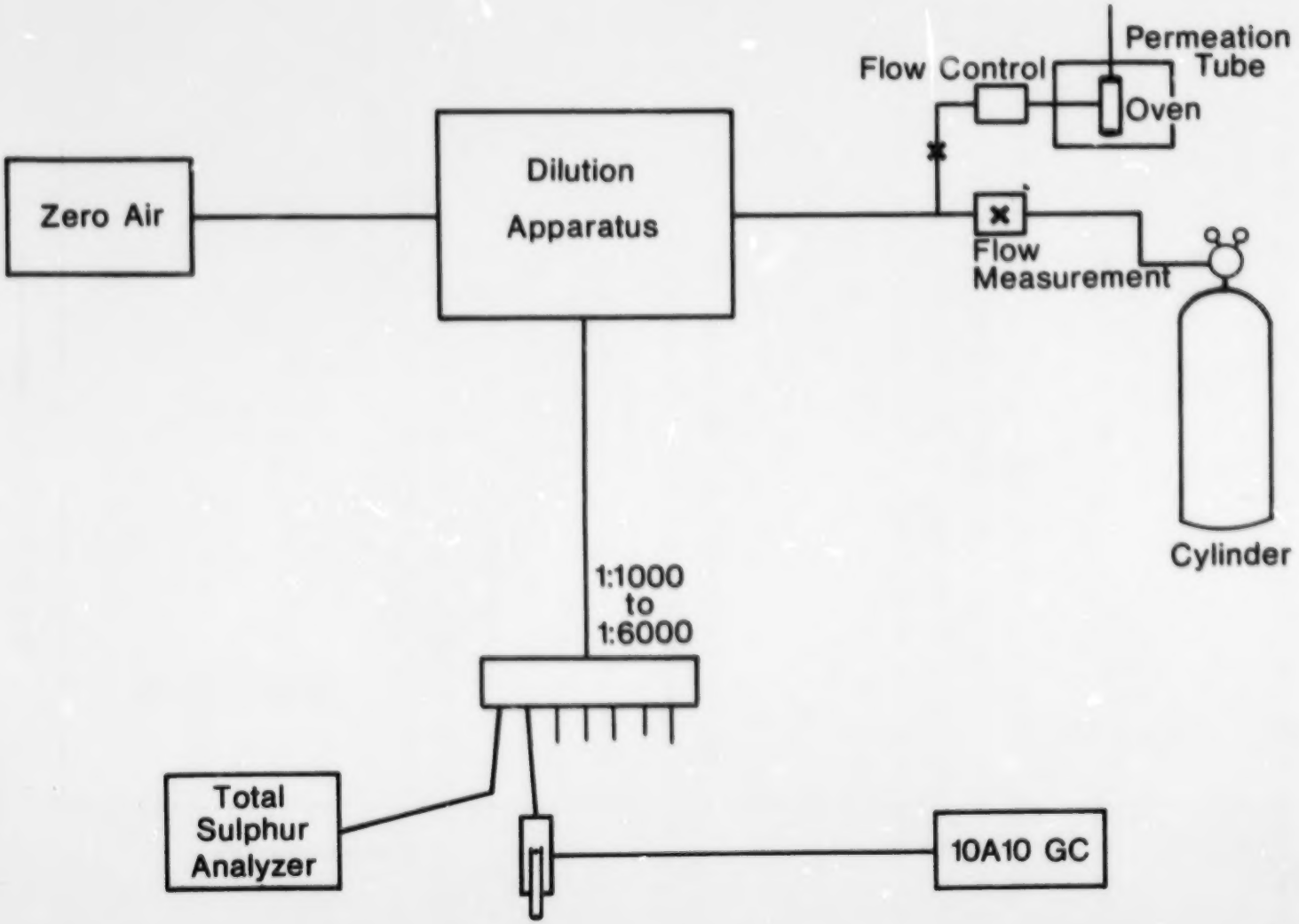


FIGURE 2 CALIBRATION APPARATUS

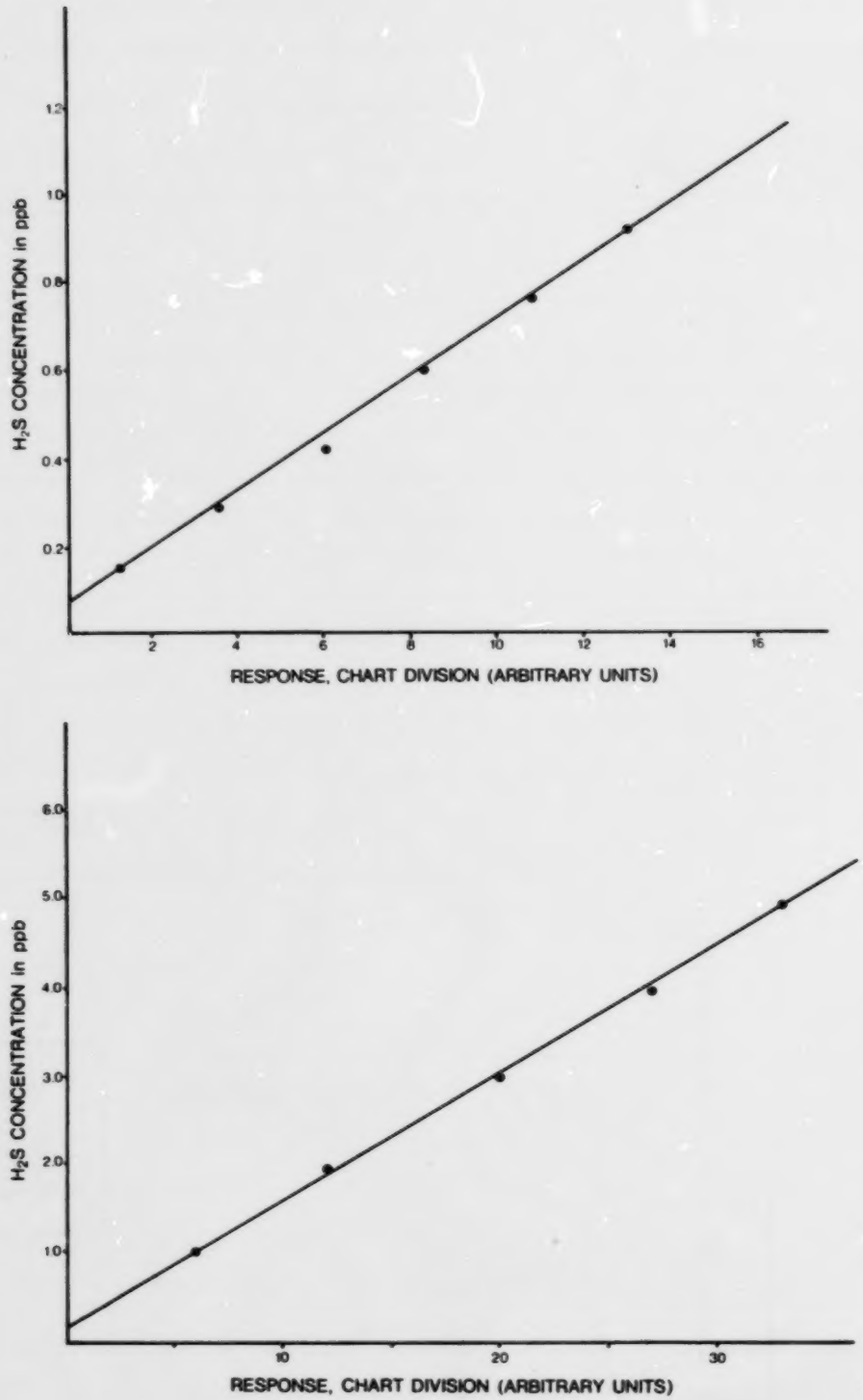


FIGURE 3 **10A10 GAS CHROMATOGRAPH RESPONSES TO HYDROGEN SULPHIDE**

3.11.2 Gas chromatographic peak area determination. Determine the sample area for hydrogen sulphide as follows:

$$A_c = A_m A_f$$

where: A_c = the sample peak area

A_m = the measured peak area

A_f = the amplifier gain factor

3.11.3 **Hydrogen Sulphide Concentration.** From the calibration curves described in Section 3.8, select the concentration of hydrogen sulphide that corresponds to the sample area A_c. The total concentration of hydrogen sulphide in the sample at laboratory temperature and pressure, measured as hydrogen sulphide can be calculated from the formula:

$$C_H = \frac{P_r \times T_i}{P_i \times T_r} \quad (C_c)$$

where: C_H = the concentration of H_2S, ppm or ppb in the sample

C_c = the concentration of H_2S indicated by the gas chromatograph response

P_r = the pressure recorded during calibration in kPa

T_i = the temperature during calibration K

P_i = the pressure at time of analysis in kPa

T_r = the temperature at time of analysis in K

3.11.4 For each sample analyzed, record the chromatograph operating conditions and other pertinent data as illustrated in Figure 4. Figure 4 may also be used to report analysis of calibration mixtures.

Location _____ Date/time _____

Sample No. _____ Analyst _____

GC Operations Conditions

Laboratory Pressure _____ kPa

Carrier Air Pressure (gauge) _____

Laboratory Temperature _____ °C

Sample Data

Volume injected _____ mL

Inject No. _____ Area _____ Conc. (ppb) _____

H_2S concentration C_H = _____ ppb

FIGURE 4 SAMPLE ANALYSIS REPORT

BIBLIOGRAPHY

1. Leveson, R. and Barker, N., A Portable Photoionization Gas Chromatograph for Direct Analysis, American Laboratory, pp. 76-81, December, 1980.

2. Leveson, R. and Barker, N., A Portable Multi-Component Air Impurity Analysis at ppb Levels Without Pre-Concentration, Analysis Instrumentation, Instrument Society of America, Vol. 19, pp. 7-12, 1981.

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection Service

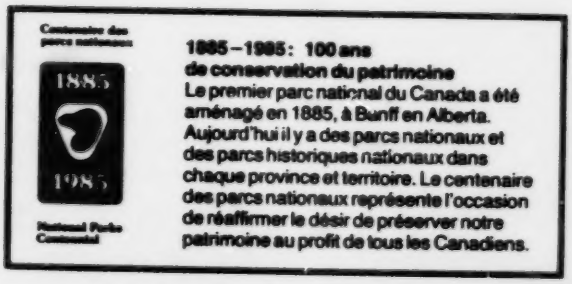
Dosage de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant

Méthode de référence normalisée

Rapport SPE 1/SRM/1
Juillet 1984

Canada

1885 1985



1885–1985: 100 ans de conservation du patrimoine

Le premier parc national du Canada a été aménagé en 1885, à Banff en Alberta. Aujourd'hui il y a des parcs nationaux et des parcs historiques nationaux dans chaque province et territoire. Le centenaire des parcs nationaux représente l'occasion de réaffirmer le désir de préserver notre patrimoine au profit de tous les Canadiens.

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT
MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE

Direction des services techniques
Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Service de protection de l'environnement
Environnement Canada

SPE 1/SRM/1
Juillet 1984

Publication distribuée
par le Service de la protection de l'environnement
Ministère de l'Environnement
Hull
K1A 1C8

Édition française
de *Standard Reference Method for Ambient Testing: Hydrogen Sulphide*
préparée par le Module d'édition française
Ministère de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984
N° de cat. En 49-3/1-1
ISBN 0-662-53189-2
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES		IV
1	INTRODUCTION ET DOMAINE D'APPLICATION	1
2	ÉCHANTILLONNAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT	2
2.1	Principes	2
2.2	Appareillage	2
2.3	Modes opératoires	2
3	DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT	4
3.1	Principes et applicabilité	4
3.2	Sensibilité	4
3.3	Reproductibilité	4
3.4	Interactions	4
3.5	Appareillage	4
3.6	Réactifs	5
3.7	Modes opératoires	5
3.8	Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse	6
3.9	Préparation des mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré suivant une méthode dynamique	7
3.10	Mode opératoire	8
3.11	Calculs	8
BIBLIOGRAPHIE		13

LISTE DES FIGURES

1	FEUILLE D'INSCRIPTION DES DONNÉES D'ÉCHANTILLONAGE POUR LE DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ	3
2	MATÉRIEL POUR L'ÉTALONNAGE	9
3	RÉPONSES DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 10A10 À L'HYDROGÈNE SULFURÉ	10
4	RAPPORT D'ANALYSE D'ÉCHANTILLON	12

1 INTRODUCTION ET DOMAINE D'APPLICATION

La méthode d'échantillonnage et d'analyse présentée ici peut être employée pour mesurer des teneurs en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant inférieures à 1 $\mu g/m^3$ sans addition préalable. Les tentatives de mesurer des teneurs inférieures à un milliardième (10^{-9} ou une partie par milliard) se sont heurtées à des difficultés d'étalonnage, en raison de l'instabilité des mélanges d'hydrogène sulfuré à des teneurs aussi faibles. Comme solution, la méthode décrite ci-après fait appel à un système rigoureusement réglé de mélange et de dilution des gaz de façon dynamique qui convient tant aux étalons primaires que secondaires. L'appareil de chromatographie en phase gazeuse, modèle 10A10, mis au point récemment par Photovac Inc., s'est révélé le seul appareil sur le marché, à l'heure actuelle, qui puisse déceler des teneurs très faibles en hydrogène sulfuré. Les équipements équivalents pourront être utilisés lorsqu'ils paraîtront sur le marché.

2 ÉCHANTILLONNAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT

2.1 Principes

Les échantillons d'air peuvent être prélevés en utilisant une seringue étanche ou un dispositif à vanne et à boucle.

2.2 Appareillage

2.2.1 Seringue. Une seringue étanche, à joints en téflon dont les volumes varient entre 100 microlitres et 1 millilitre conviendra dans la plupart des cas.

2.2.2 Vanne et boucle d'échantillonnage. Doivent être en acier inoxydable et munies de joints en polymère inerte. On doit disposer de plusieurs boucles interchangeables pour des volumes entre 0,1 et 1 ml.

2.2.3 Pompe. Doit pouvoir faire passer l'échantillon dans la boucle d'échantillonnage. Une pompe portative à pile de type contrôleur individuel s'est révélée appropriée.

2.2.4 Baromètre. Doit pouvoir mesurer la pression atmosphérique à ± 0,35 kPa près.

2.2.5 Indicateur de la température. Doit pouvoir mesurer la température à ± 0,3 °C près dans la gamme des températures observées dans l'air ambiant.

2.3 Modes opératoires

Lorsque l'appareillage d'analyse se trouve sur les lieux d'échantillonnage, on peut utiliser la seringue ou la boucle d'échantillonnage.

2.3.1 Échantillonnage au moyen d'une seringue: À plusieurs reprises, remplir lentement la seringue d'air et la vider afin de chasser tout gaz étranger qui pourrait s'y trouver. Tirer ensuite le piston de la seringue jusqu'au volume requis et le bloquer à cette position, afin d'y maintenir l'échantillon.

2.3.2 Échantillonnage au moyen d'une boucle: Aspirer un échantillon d'air représentatif à travers la boucle à l'aide d'une petite pompe à vide. Laisser passer l'air pendant un temps suffisant pour assurer l'expulsion complète des gaz se trouvant dans la boucle et dans la ligne d'échantillonnage. Fermer la pompe. Attendre environ cinq secondes pour permettre la stabilisation de la boucle à la pression atmosphérique.

2.3.3 On trouvera à la figure 1 un exemple de présentation convenable pour l'enregistrement des données d'échantillonnage.

Emplacement: _____

Source: _____

Date et heures de prélèvement des échantillons: _____

_____

Pression barométrique: _____ kPa

Température ambiante: _____ °C

FIGURE 1 FEUILLE D'INSCRIPTION DES DONNÉES D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LE DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ

3 DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS L'AIR AMBIANT

3.1 Principes et applicabilité

Un échantillon d'air renfermant de l'hydrogène sulfuré est ordinairement analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à photo-ionisation dans l'ultraviolet sous vide. La méthode peut également être employée pour mesurer des teneurs très faibles en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant.

3.2 Sensibilité

La limite de détection peut varier en fonction des caractéristiques du chromatographe, de la colonne de séparation et des paramètres de fonctionnement. Dans les conditions d'analyse décrites, des teneurs en hydrogène sulfuré inférieures à 1 $\mu g/m^3$ peuvent être mesurées sans addition préalable.

3.3 Reproductibilité

Des injections successives d'hydrogène sulfuré et d'échantillons ont indiqué un coefficient de variation de 5 p. 100. Ce chiffre inclut non seulement la variance d'analyse, mais aussi les rendements de récupération des dispositifs d'échantillonnage.

3.4 Interactions

Dans la plupart des échantillons, il ne devrait pas y avoir d'interactions causées par l'anhydride sulfureux, le sulfure de carbonyle ou par d'autres composés du soufre complètement réduits quand on utilise la colonne de séparation chromatographique et les conditions de température indiquées. Si l'on a des raisons de croire qu'un autre composé est présent dans l'échantillon et qu'il produit un pic indissocié de celui de l'hydrogène sulfuré, une deuxième colonne permettant d'isoler totalement l'hydrogène sulfuré devrait être employée. Si la résolution du pic de l'hydrogène sulfuré reste ambiguë, on doit obtenir confirmation par spectroscopie de masse ou par une autre technique d'analyse absolue.

3.5 Appareillage

3.5.1 Chromatographe. Le chromatographe 10A10 équipé d'un détecteur à photo-ionisation UV sous vide, d'un enregistreur potentiométrique à bande et d'un intégrateur automatique, devrait être employé pour l'analyse de l'échantillon gazeux. En septembre

1982, l'appareil 10A10, fabriqué par Photovac Inc., était le seul sur le marché qui puisse mesurer des teneurs en hydrogène sulfuré dans l'air ambiant de 1 $\mu g/m^3$. Les appareils équivalents qui paraîtront sur le marché pourront être employés.

3.5.2 Colonne chromatographique. La colonne de séparation doit être constituée d'un tube de téflon (à base d'éthylène et de propylène fluorés) de 1,4 m de long et de 3,1 m de diamètre extérieur, rempli de Carbopak B-HT.100. Avant l'utilisation initiale, la colonne doit être conditionnée pendant au moins 18 heures à 120 °C en y faisant passer un débit d'hélium de 10 ml/mn. La colonne ainsi préparée permettra de séparer l'anhydride sulfureux et les principaux composés du soufre à l'état réduit.

3.5.3 Commandes des gaz. Le débit des gaz employés dans le chromatographe doit être réglable de façon reproductible par régulation de la pression ou du débit.

3.5.4 Seringue. Une variété de seringues étanches aux gaz, aux pressions d'échantillonnage, pour des volumes de 100 µl à 1 ml doivent être employées pour le prélèvement des échantillons de gaz et leur injection dans le chromatographe.

3.5.5 Thermomètre. Doit pouvoir mesurer les températures dans le laboratoire dans l'intervalle de 0 à 80 °C avec une précision de ± 0,3 °C.

3.5.6 Baromètre. Doit pouvoir mesurer la pression atmosphérique à 0,35 kPa près.

3.6 Réactifs

3.6.1 Air. Le gaz vecteur doit être de l'air "zéro" ultra-pur. De l'air d'une autre qualité peut être employé à condition d'éliminer les impuretés gênantes au moyen de dispositifs de dessiccation et de barbotage efficaces.

3.6.2 Bouteilles étalons de H_2S. Utiliser des bouteilles étalons d'hydrogène sulfuré dilué dans des mélanges gazeux vendues commercialement. Tous les mélanges doivent avoir fait l'objet d'une analyse certifiée par comparaison à des étalons primaires de perméation. La dilution de ces mélanges étalons suivant les techniques habituelles de dilution dynamique permettra d'obtenir une série de teneurs pour l'étalonnage de la courbe de réponse du chromatographe.

3.7 Modes opératoires

3.7.1 Conditions d'utilisation du chromatographe. L'appareil 10A10 fonctionne à la température ambiante. Aucun ajustement n'est nécessaire pour les variations de la température.

3.7.2 Optimisation de la réponse du détecteur à photo-ionisation. Aucun réglage extérieur n'est nécessaire. Enregistrer la pression et le débit du gaz vecteur. Le débit et

la pression doivent être contrôlés chaque jour et doivent demeurer constants durant tous les essais d'étalonnage et d'analyse.

3.7.3 Analyse. Observer la ligne de base périodiquement et vérifier que le bruit de fond s'est stabilisé et que la dérive de la ligne a cessé.

3.7.3.1 Pour l'analyse de l'échantillon d'air avec une seringue, actionner lentement celle-ci plusieurs fois de façon à évacuer tout gaz étranger qui pourrait s'y trouver. Retirer ensuite le piston de la seringue jusqu'au volume requis et "bloquer" la seringue afin d'y maintenir l'échantillon. Pour injecter l'échantillon dans le chromatographe, insérer l'aiguille de la seringue dans la chambre d'injection, "débloquer" la seringue et injecter l'échantillon. Mettre l'intégrateur en marche.

Noter le moment de l'injection (position de la plume sur le graphique au moment de l'injection), le numéro de l'échantillon, le volume injecté, les réglages du gain de l'amplificateur et de l'atténuation ainsi que la pression et le débit du gaz vecteur. Enregistrer également la pression barométrique. Déterminer les pics correspondants à l'hydrogène sulfuré sur le graphique de l'enregistreur. Mesurer leur aire, A_m, à l'aide de l'intégrateur automatique et la noter. Noter aussi le temps de rétention. Répéter l'injection au moins deux fois, ou jusqu'à l'obtention de deux séries consécutives de pics dont les aires ne varient pas de plus de 5 p. 100. La moyenne des deux séries de pics servira à calculer la teneur en hydrogène sulfuré de l'échantillon.

Comme les aiguilles des seringues à gaz ont un grand diamètre, le septum de la chambre d'injection du chromatographe doit être inspecté et remplacé régulièrement afin d'éviter les fuites et les erreurs qui en résulteraient.

3.7.3.2 Pour analyser l'échantillon d'air avec une boucle d'échantillonnage, aspirer un échantillon représentatif dans la boucle à l'aide d'une petite pompe à vide. Laisser l'échantillon circuler assez longtemps pour chasser tout gaz étranger qui pourrait se trouver dans la boucle et dans la ligne d'échantillonnage. Fermer la pompe, attendre environ cinq secondes pour permettre la stabilisation de la boucle à la pression atmosphérique, puis faire une rotation de la vanne pour injecter l'échantillon dans le chromatographe.

Pour obtenir les données sur l'hydrogène sulfuré procéder de la façon décrite en 3.7.3.1.

3.8 Étalonnage du chromatographe en phase gazeuse

La réponse du chromatographe doit être étalonnée pour les conditions décrites en 3.7.3. Avec les méthodes d'analyse 3.7.3.1 et 3.7.3.2, on peut étalonner le chromatographe

en injectant des étalons d'hydrogène sulfuré dilués. Pour chaque injection, déterminer le pic correspondant à l'hydrogène sulfuré et noter le temps de rétention, la teneur en hydrogène sulfuré, les réglages de l'atténuation et du gain d'amplificateur, la vitesse de déroulement du papier, l'aire du pic et le volume injecté. Enregistrer également la pression barométrique dans le laboratoire.

Calculer A_C, en multipliant l'aire du pic par le gain de l'amplificateur pour chaque composante. Répéter chaque essai jusqu'à l'obtention de deux séries de valeurs de A_C pour l'hydrogène sulfuré qui ne diffèrent pas de plus de 5 p. 100. Sur du papier quadrillé, tracer l'aire des pics en fonction de la concentration de l'hydrogène sulfuré dans chaque mélange d'étalonnage. Relier les points par la ligne la plus droite possible. Répéter l'étalonnage chaque jour, ou avant et après l'analyse de chaque série d'échantillons.

3.9 Méthode dynamique de préparation des mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré

Quelques avertissements s'imposent concernant la production de mélanges gazeux d'hydrogène sulfuré dans l'air à de faibles concentrations:

- Comme la dilution des étalons d'hydrogène sulfuré nécessite des volumes importants d'air "zéro" ultra-pur, la tubulure des gaz doit être parfaitement étanche, traitée par passivation et pourvue de laveurs spécifiques pour l'élimination des O_3, NO_X, H_2O, SO_X et des composés du soufre complètement réduits.
- Les dilutions d'hydrogène sulfuré dans des bouteilles de gaz comprimé, peu importe le mode de conditionnement, ont une durée de conservation limitée. Ce phénomène s'accentue à des concentrations inférieures à 10 g/m^3.
- Les dilutions d'hydrogène sulfuré dans des bouteilles de gaz comprimé doivent être considérées uniquement comme des étalons secondaires et doivent être étalonnées par rapport à des tubes à perméation.

Une fois qu'un système convenant à des dilutions d'hydrogène sulfuré de 1/1000 est établi, il est facile de la réétalonner à partir d'étalons secondaires suivant les techniques habituelles de dilution lorsqu'on utilise le couplage chromatographie en phase gazeuse - détection par photo-ionisation décrit en 3.5. La linéarité générale de la détection de l'hydrogène sulfuré, déterminée par la hauteur ou l'aire des pics, s'étend sur plus de quatre ordres de grandeur, soit de teneurs inférieures à 1 $\mu g/m^3$ jusqu'aux g/m^3. Cela permet une interpolation des teneurs en hydrogène sulfuré de l'ordre des milliardièmes (parties par milliard) lorsque des dilutions fiables d'hydrogène sulfuré sont difficiles à réaliser.

3.9.1 Un système de dilution utilisant typiquement des régulateurs du débit capillaire permettant des dilutions au 1/1000 avec un four intégré pour tube à perméation doit être employé (Bendix, modèle 8852, ou l'équivalent).

3.9.2 Un analyseur du soufre total pouvant mesurer plusieurs gammes de teneurs, y compris de 0 à 50 milliardièmes, et qui utilise un système de détection par photométrie de flamme (Meloy 285E ou l'équivalent), est nécessaire.

3.9.3 Une tubulure de verre mesurant approximativement 25 mm (d.e.) sur 25 cm de long et ayant au moins trois orifices latéraux doit être utilisée.

3.9.4 Il faut un tube à perméation d'hydrogène sulfuré du National Bureau of Standards ayant un débit approximatif de 700 à 800 nanogrammes par minute, à 30 °C.

3.9.5 Un mélange comprimé d'hydrogène sulfuré stabilisé dans l'azote, placé dans des bouteilles d'aluminium traité (> 50 g/m^3) est requis.

3.9.6 Utiliser des seringues étanches variant entre 0,1 et 1 ml.

3.9.7 Il faut une source d'air "zéro", purifié en laboratoire ou acheté au préalable dans des bouteilles de gaz comprimé, pouvant fournir un débit de 6 l/mn.

3.10 Mode opératoire

Installer l'appareillage comme à la figure 2. Après avoir laissé assez de temps pour permettre la stabilisation du débit du tube à perméation, étalonner l'analyseur du soufre total dans la gamme de 0 à 50 milliardièmes en employant de l'air "zéro" comme gaz vecteur. Couper ensuite le circuit du four du tube à perméation et brancher celui du mélange de H_2S dans N_2 qui doit passer par un dispositif de mesure du débit étalonné avec soin. Contrôler la teneur du mélange obtenu d'hydrogène sulfuré dilué au moyen de l'analyseur du soufre total. Prélever des parties aliquotes dans la tubulure au moyen d'une seringue ou d'une vanne à gaz.

Avec l'appareillage décrit en 3.9.1, des dilutions dynamiques stables au 1/6000 peuvent être obtenues. La capacité d'alimentation (volume) en air "zéro" constitue le facteur limitant. Dans la plupart des cas, une dilution au 1/6000 est plus que suffisante. Des courbes d'étalonnage typiques pour les deux gammes de teneurs les plus utiles dans l'air ambiant sont présentées à la figure 3.

3.11 Calculs

3.11.1 Teneur en H_2S provenant du système de dilution:

$$C_H = \frac{P \times K_n}{F}$$

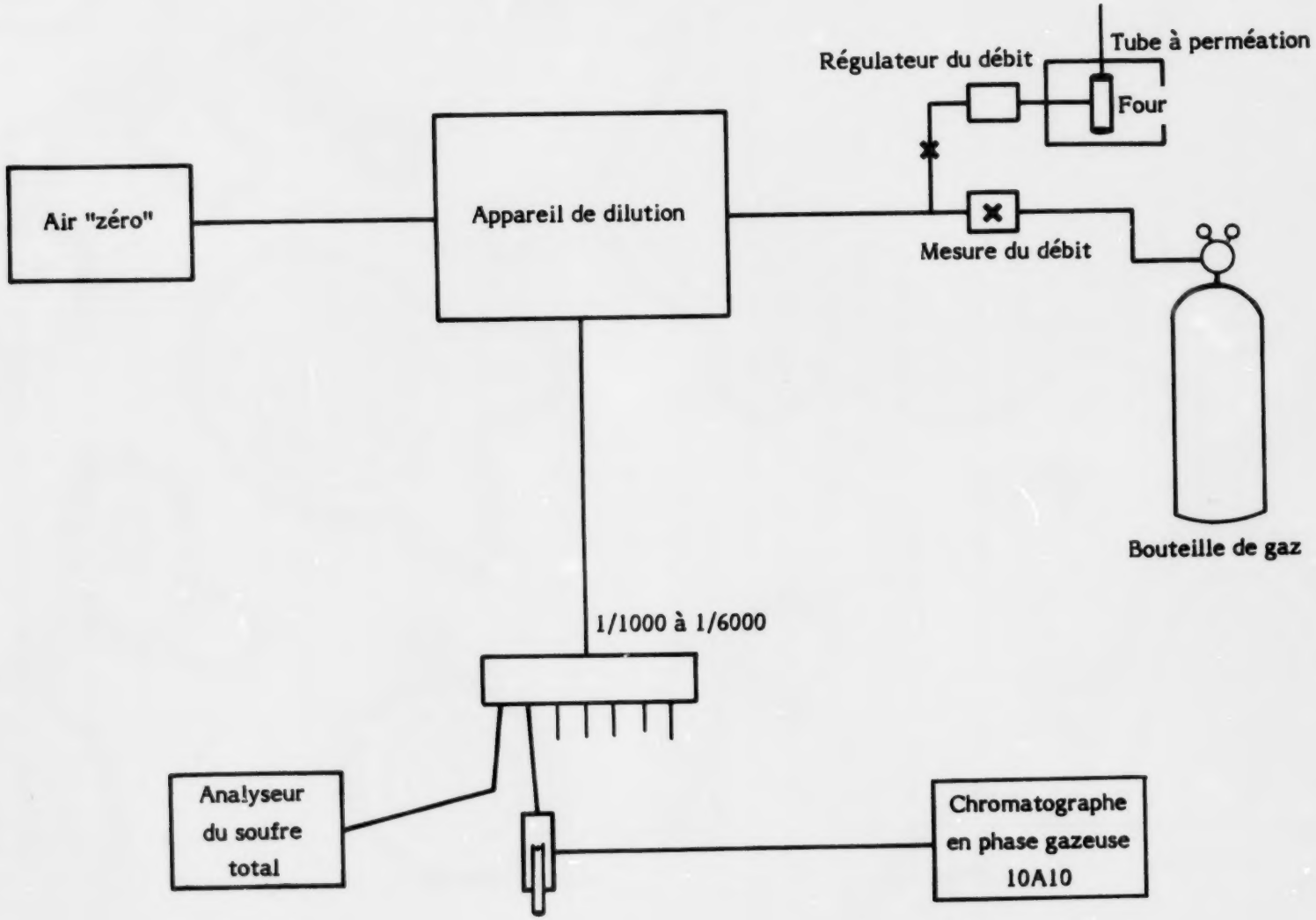


FIGURE 2 MATÉRIEL POUR L'ÉTALONNAGE

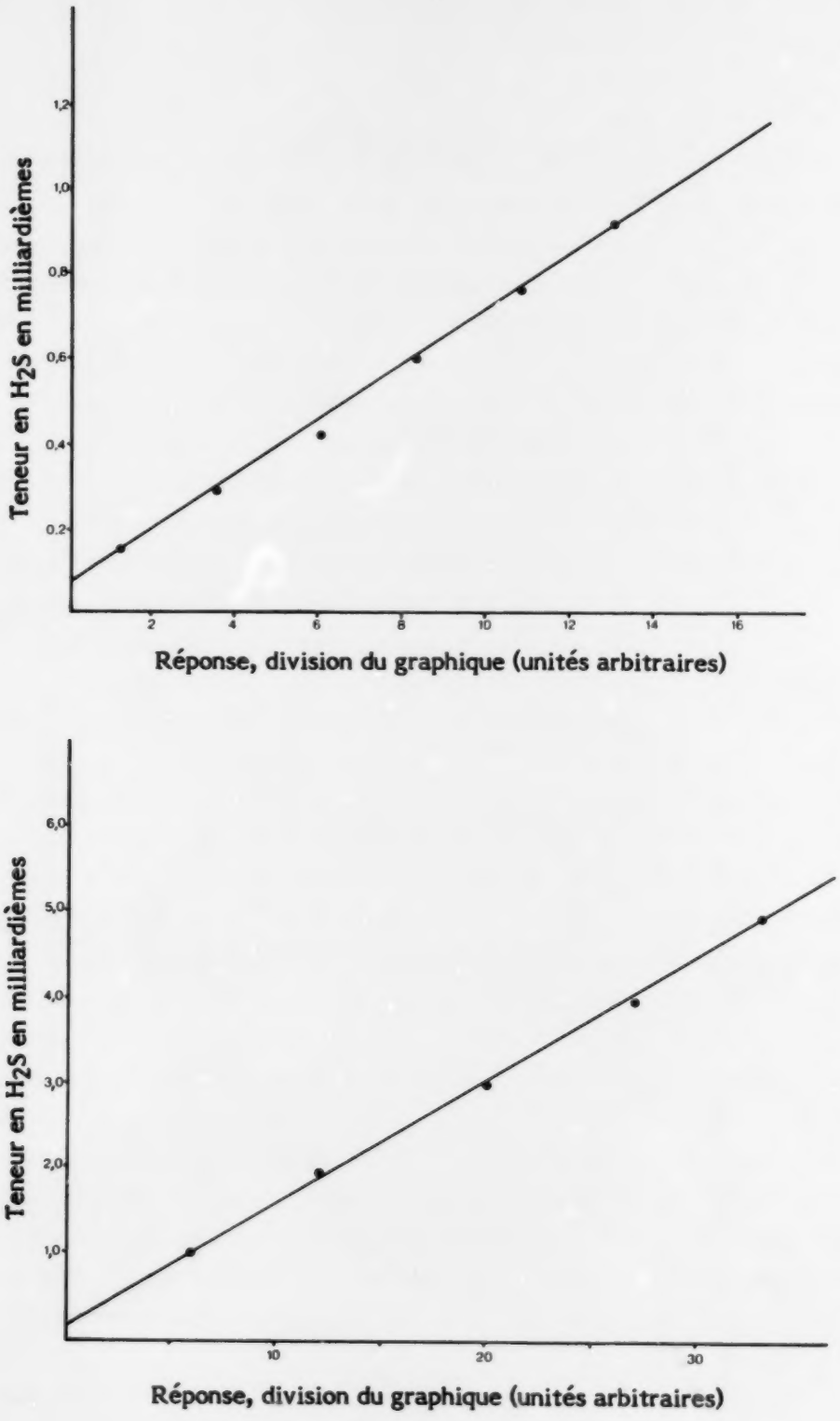


FIGURE 3 RÉPONSES DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 10A10 À L'HYDROGÈNE SULFURÉ

où C_H = teneur en H_2S en millionièmes (10^{-6} ou ppm) ou milliardièmes (10^{-9})

P = débit de perméation (ng/mn)

K_n = constante molaire

Pour le H_2S à 25 °C:

K_n = 0,719

D = débit en ml/mn, mesuré à partir du système de dilution

3.11.2 Détermination de l'aire des pics d'hydrogène sulfuré. Utiliser la formule suivante:

$$A_C = A_m A_f$$

où A_C = aire du pic de l'échantillon

A_m = aire mesurée du pic

A_f = facteur du gain de l'amplificateur

3.11.3 **Teneur en hydrogène sulfuré.** À partir des courbes d'étalonnage décrites en 3.8, trouver la teneur en hydrogène sulfuré qui correspond à l'aire du pic de l'échantillon (A_C). La teneur totale en hydrogène sulfuré dans l'échantillon à la température et à la pression du laboratoire peut être calculée à l'aide de la formule suivante:

$$C_H = \frac{P_r \times T_i}{P_i \times T_r} (C_C)$$

où C_H = teneur en H_2S, en millionièmes ou en milliardièmes, dans l'échantillon

C_C = teneur en H_2S indiquée par la réponse du chromatographe

P_r = pression mesurée lors de l'étalonnage, en kPa

T_i = température au moment de l'étalonnage, en degrés K

P_i = pression au moment de l'analyse, en kPa

T_r = température au moment de l'analyse, en degrés K

3.11.4 Pour chaque échantillon analysé, prendre en note les conditions de fonctionnement du chromatographe ainsi que les autres données pertinentes comme à la figure 4. Le modèle de présentation de la figure 4 convient également pour les données d'analyse des mélanges d'étalonnage.

Emplacement: _____ Date et heure: _____

Nº de l'échantillon: _____ Technicien: _____

Conditions de fonctionnement du chromatographe

Pression dans le laboratoire: _____ kPa

Pression du gaz (air) vecteur (manomètre): _____

Température dans le laboratoire: _____ °C

Données concernant l'échantillon

Volume injecté: _____ ml

Nº de l'injection: _____ Aire: _____ Conc.: _____ x 10^{-9}
(milliardièmes)

Teneur en H_2S (C_H): _____ x 10^{-9}

FIGURE 4 RAPPORT D'ANALYSE D'ÉCHANTILLON

BIBLIOGRAPHIE

1. Leveson, R. et N. Barker, A Portable Photoionization Gas Chromatograph for Direct Analysis, American Laboratory, pp. 76-81, Décembre 1980.

2. Leveson, R. et N. Barker, A Portable Multi-Component Air Impurity Analysis at ppb Levels Without Pre-Concentration, Analysis Instrumentation, Instrument Society of America, Vol. 19, pp. 7-12, 1981.